

SUPER-MAGNETOSTRICTIVE MATERIAL

Patent Number: JP2000054086
Publication date: 2000-02-22
Inventor(s): FUKAMICHI KAZUAKI; FUJITA MAYA; TAKEDA HIDEKI
Applicant(s): FUKAMICHI KAZUAKI;; YKK CORP
Requested Patent: JP2000054086
Application Number: JP19980217570 19980731
Priority Number(s):
IPC Classification: C22C38/00; H01L41/20
EC Classification:
Equivalents: JP3466481B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a material having isotropic, extremely large magnetostrictive characteristics in the vicinity of room temperature by providing a specific composition consisting of La, Fe, and at least one element among Al, Si, Ga, Ge, and Sn.

SOLUTION: The composition of the material is represented by formula I [where A is at least one element among Al, Si, Ga, Ge, and Sn and the symbol (x) satisfies, by atomic ratio, $0.05 \leq x \leq 0.2$]. Formula II [where TM is a transition metal element and (x) and (y) satisfy $0.05 \leq x \leq 0.2$ and $0 \leq y \leq 90\%$ by volume ratio. The material is excellent as a component material for micron-order micro-displacement control driving part, oscillator for high-intensity sound wave generation, sensor, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-54086

(P 2 0 0 0 - 5 4 0 8 6 A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000. 2. 22)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C22C 38/00	303	C22C 38/00	303 Z
H01L 41/20		H01L 41/20	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平10-217570

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998. 7. 31)

(71) 出願人 593047312
深道 和明
宮城県仙台市太白区山田自由が丘33-26

(71) 出願人 000006828
ワイケイケイ株式会社
東京都千代田区神田和泉町1番地

(72) 発明者 深道 和明
宮城県仙台市太白区山田自由が丘33-26

(72) 発明者 藤田 麻哉
宮城県仙台市太白区松が丘15-1-102

(72) 発明者 竹田 英樹
宮城県仙台市泉区泉中央3-38-5

(74) 代理人 100078994
弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 超磁歪材料

(57) 【要約】

【課題】 室温近傍で従来までの磁歪効果を越えるような大きな磁歪を有し、かつ等方的な磁歪を有する超磁歪材料を提供する。

【解決手段】 一般式: $La(Fe_{1-x}A_x)_2$ (ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、 $0.05 \leq x \leq 0.2$)、あるいはAの一部 (0.1より小) をTM [遷移金属元素 (Co, Ni, Cu)] で置換したもの、あるいはこれらのLaの一部 (0.1以下) をRE (Laを除く希土類元素) で置換したもので、ミクロンオーダーの微小変位制御駆動部、強力音波発生用振動子、センサ等の構成材料として有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式： $La(Fe_{1-x}A_x)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、xは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項2】 一般式： $La(Fe_{1-x}A_{1-y}TM_y)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMは遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、x, yは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 0.1$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項3】 一般式 $La_{1-z}RE_z(Fe_{1-x}A_x)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、x, zは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.1$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項4】 $La_{1-x}RE_z(Fe_{1-x}A_{1-y}TM_y)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMは遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、x, y, zは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.1$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項5】 一般式： $La(Fe_{1-x-y}Si_xCo_y)_2$ 、

(ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.16$ 、 $0 < y \leq 0.08$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【請求項6】 TMがCo, Ni, Cuのうちの少なくとも1種の元素である請求項2又は請求項4記載の超磁歪材料。

【請求項7】 REがY, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luのうちの少なくとも1種の元素である請求項3又は請求項4記載の超磁歪材料。

【請求項8】 10原子%以下で不可避免の不純物を含む請求項1ないし7のいずれかに記載の超磁歪材料。

【請求項9】 体積率で90%以上が立方晶系の $NaZn_{11}$ 型金属間化合物である請求項1ないし8のいずれかに記載の超磁歪材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁歪が大きく、磁気-機械変位変換デバイス等に用いられる磁歪素子用として適な超磁歪材料に関する。

【0002】

【従来の技術】磁性体に外部磁界を印加した際生じる歪である磁歪の応用として、磁歪フィルタ、磁歪センサ、超音波遅延線、磁歪振動子等がある。従来はNi基合

金、Fe-Co合金、フェライト、ラーベス型金属間化合物(Tb, Dy, Sm)Fe₂等が用いられている。

【0003】近年、計測工学の進歩及び精密機械分野の発展に伴い、ミクロンオーダーの微小変位制御に不可欠の変位駆動部の開発が必要とされている。この変位駆動部の駆動機構の一つとして、磁歪物質を用いた磁気-機械変換デバイスが有力である。しかしながら、従来の磁歪材料では変位の絶対量が十分でなく、ミクロンオーダーの精密変位制御駆動部材料としては絶対駆動変位量のみならず、精密制御の点からも満足し得るものではなかった。

【0004】通常、超磁歪材料と呼ばれているものは、 $ReFe_2$ であらわされるラーベス型金属間化合物のうち、 $TbFe_2$ ($\lambda_s = 1753 \times 10^{-6}$) や $SmFe_2$ ($\lambda_s = -1560 \times 10^{-6}$) [Clark (1974): 超磁歪材料、日刊工業新聞社刊] があり、最も大きな飽和磁歪値を持っている。また、磁歪の大きさだけをみれば、200K以下の低温においてDyやTbの単結晶で大きな磁歪 ($\lambda_s \sim \pm 4000 \times 10^{-6}$) が得られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来の磁歪材料は、磁歪が大きくても液体窒素温度以下であったり、実際の磁歪が小さい問題や、磁歪が異方性であるために、印加磁界をかける方向が限定され、デバイスの構造に制約を受ける問題があり、これらを解決する高性能の磁歪材料が期待されている。

【0006】本発明はこの様な問題点を考慮してなされたもので、室温近傍で従来までの磁歪効果を越えるような大きな磁歪を有し、かつ等方的な磁歪を有する超磁歪材料を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記各項よりなる。

(1) 一般式： $La(Fe_{1-x}A_x)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、xは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0008】(2) 一般式： $La(Fe_{1-x}A_{1-y}TM_y)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMは遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、x, yは原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 0.1$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0009】(3) 一般式 $La_{1-z}RE_z(Fe_{1-x}A_x)_2$ 、

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のう

ち少なくとも1種の元素、 x 、 z は原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < z \leq 0.1$ で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0010】(4) $\text{La}_{1-x}\text{RE}_x(\text{Fe}_{1-y}\text{A}_y\text{T}_{1-z}\text{M}_z)_3$

(ただし、AはAl, Si, Ga, Ge, Snのうち少なくとも1種の元素、TMは遷移金属元素のうち少なくとも1種の元素、REはLaを除く希土類元素のうち少なくとも1種の元素、 x 、 y 、 z は原子比で $0.05 \leq x \leq 0.2$ 、 $0 < y < 0.1$ 、 $0 < z \leq 0.1$)で示される組成からなることを特徴とする超磁歪材料。

【0011】(5) 一般式： $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x\text{Co}_y)_3$ (ただし、 $0.10 \leq x \leq 0.16$ 、 $0 < y \leq 0.08$)で示される組成からなることを特徴とする磁歪材料。

【0012】(6) TMがCo, Ni, Cuのうちの少なくとも1種の元素である前記(2)又は(4)記載の超磁歪材料。

(7) REがY, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luのうちの少なくとも1種の元素である前記(3)又は(4)記載の超磁歪材料。

【0013】(8) 10原子%以下で不可避免の不純物を含む前記(1)ないし(7)のいずれかに記載の超磁歪材料。

(9) 体積率で90%以上が立方晶系の NaZn_{13} 型金属間化合物である前記(1)ないし(8)のいずれかに記載の超磁歪材料。

【0014】本発明材料の $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x)_3$ に関して、Laは20面体を構成する $\text{Fe}_{1-x}\text{A}_x$ によりBCC的に取り込まれており、 $\text{A}=\text{Si}$ とした場合、Si量(x)を変えることで磁気転移温度 T_c 、 T_r 及び磁化 M_s が変化することは知られている。[K. H. J. Buschow等、Journal of Magnetism and Magnetic Materials 36 (1983) 190-296]

本発明者らはこの材料について詳細な検討を進めた結果、Feの置換元素であるAの元素をSi, Al, Ga, Ge, Znの少なくとも1種とし、その x の量を変化させることで、 x が小さい組成で、低温ではあるが、反強磁性から強磁性へのメタ磁性転移を起こすことを見出した。図1はその1例である $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_3$ についてのテストデータを示す。すなわち、図1によればメタ磁性転移が210K、2T以上で生じている。

【0015】この傾向はAとして他の元素であるAl, Ga, Ge, Znの場合でもほぼ同じであった。さらに詳細に組成を検討したところ、図2に示すようにメタ磁性転移により飽和磁歪(λ_s)が 5000×10^{-6} を超えるものが得られることが判った。ここでメタ磁性転移

とは、反強磁性もしくは常磁性状態に磁界を印加することで、強磁性体に変化する現象である。図2に示すとおり、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.02})_3$ は205Kで 5000×10^{-6} に達する λ_s が得られており、又、 $\text{La}(\text{Fe}_{0.98}\text{Si}_{0.04})_3$ では220Kで 3000×10^{-6} を超える λ_s が得られている。比較として TbFe_2 、 $\text{Fe}_{1.008}(\text{Rh}_{0.98}\text{Pd}_{0.02})_{0.992}$ は室温で 2500×10^{-6} 程度の λ_s である。

【0016】しかも、従来の磁歪材料が磁界方向に対し磁歪の大きさが平行と直角では伸縮が逆(符号が正負逆)と異方的であるのに対し、本発明の材料は磁界を印加することで全ての方向に対して伸びる、言い換えれば磁界をかけることで体積が増えることとなり、従来の材料とは全く異なる磁歪効果がある。しかしながら、Feに対するSi置換では室温(RT)で大きな磁歪を得ることができない。そこで、メタ磁性転移温度 T_c を室温近傍にするために添加元素に置換を検討したのである。

【0017】本発明におけるFeとAの比は、Aが増加するに従い磁気転移温度は上昇し、ほぼ室温近傍になる。それと同時に飽和磁化は小さくなる。図3に $\text{La}(\text{Fe}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ についての試験結果を示す。他のA元素についてもほぼ同様の結果を示した。総じて、 x が0.05未満であると NaZn_{13} 型の結晶構造を維持することができず、磁歪を発現するメタ磁性転移がなくなる。一方、 x が0.3を越えると強磁性状態が安定となり、同様に磁歪を発現するメタ磁性転移は認められなくなる。そこで本発明では好適な範囲として、 $0.05 \leq x \leq 0.2$ とした。請求項2などにおけるTM(Co, Ni, Cu)の量が変わることで磁性を担うFeの3d電子の数が変わり、磁気転移温度 T_c および磁化(M_s)の強さを変える効果がある。このときの y の組成は $0 \leq y < 0.1$ の範囲で変えることが好適で、 y が0.1以上となるとFeの磁性そのものに影響を及ぼすために磁歪を発現するメタ磁性転移が生じなくなり不適である。特にTMがCoの場合、置換元素Coの組成が変わることで磁性を担うFeの3d電子の数が変わり、磁気転移温度 T_c 、 T_r および磁化の強さを変える効果がある。このときCoの組成(y)は、 $0 < y \leq 0.08$ の範囲で変えることが好適で、 y が0.08を超えると、Feの磁性そのものに影響を及ぼすために磁歪を発現するメタ磁性転移が生じなくなり不適である。好ましくはCoの組成は、 $0.04 \leq y \leq 0.06$ が磁気転移温度 T_c を上昇させ、室温近傍での磁歪効果を得ることで効果的である。

【0018】又、請求項3、4において、Laの一部を他の希土類元素(Nd, Gdなど)で置換することで、飽和磁界を小さくする効果がある。置換量(z)の上限は0.1である。 z が0.1を超えると NaZn_{13} 型の化合物構造をとるよりも、 $\text{RE}_2\text{Fe}_{17}$ が安定となり、 NaZn_{13} 構造によるメタ磁性転移が生じなくなり、結

果として巨大磁歪が得られない。本発明では10原子%以下の不可避的不純物を含んでも差支えない。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施例について述べる。表1に示した組成の材料をアーク溶解にて作製した後、真空中、1050℃で168時間熱処理した試料をダイヤモンドカッターで切り出した。磁化特性、熱磁特性はSQUID（カンタムデザイン社製）を用い、磁歪は超電導磁石中、4.2Kから室温まで静電容量法を用いて測定した。磁化、熱磁測定用試料および磁歪測定

用の試料形状は2mm×2mm×2mmに切出して用いた。

【0020】その結果、表1に示すような組成において室温近傍で、この場合(250-350K)でメタ磁性転移温度を持つ、言い換えれば非常に大きな磁歪特性を示す。具体的には図4に示すようにCo量を増加することにより磁気転移温度 T_c は上昇し、又、図5に示すように室温近傍で10Tの磁界で 4500×10^{-6} もの等方的で大きな磁界を示した。

【0021】

表1

試料組成	T_c (K)	飽和磁界(T)	磁歪特性 ($\times 10^{-6}$)
$La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$	195	10	5000
$La_{0.9}Nd_{0.1}(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$	195	7	5000
$La_{0.9}Gd_{0.1}(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$	195	8	5000
$La(Fe_{0.86}Co_{0.02}Si_{0.12})_{13}$	230	10	5000
$La(Fe_{0.84}Co_{0.04}Si_{0.12})_{13}$	270	10	4500
$La(Fe_{0.82}Co_{0.06}Si_{0.12})_{13}$	310	10	4500
$La(Fe_{0.80}Co_{0.08}Si_{0.12})_{13}$	340	10	4000
$La(Fe_{0.88}Co_{0.03}Si_{0.09})_{13}$	240	10	5000
$La(Fe_{0.88}Co_{0.05}Si_{0.07})_{13}$	270	10	3500
$La(Fe_{0.88}Co_{0.04}Si_{0.08})_{13}$	240	10	4500
$La(Fe_{0.875}Co_{0.04}Si_{0.085})_{13}$	245	10	4300
$La(Fe_{0.87}Co_{0.04}Si_{0.09})_{13}$	250	10	4200
$La(Fe_{0.875}Al_{0.125})_{13}$	200	10	2500
$La(Fe_{0.86}Ni_{0.02}Si_{0.12})_{13}$	210	10	2000
$La(Fe_{0.84}Ni_{0.06}Si_{0.12})_{13}$	230	10	2000

比較例〔超磁歪材料：A、Eクラーク、江田弘（日刊工業新聞社刊）〕

組成	温度(K)	磁歪特性 ($\times 10^{-6}$)
$TbFe_2$ (結晶)	RT	1753
$TbFe_2$ (アモルファス)	RT	308
$SmFe_2$	RT	-1560
Tb_2Fe_3 (鋳造)	RT	131
Tb_2Fe_{17}	RT	-14
Tb (単結晶)	220	約2000
Dy (単結晶)	100	約3500
Ni	RT	-33
Co	RT	-52
Fe	RT	-9
60%Co-40%Fe	RT	68
$CoFe_2O_4$	RT	-110

【0022】

【発明の効果】以上説明したとおり本発明の超磁歪材料は従来の磁歪材料の特性に比べて、等方的で極めて大きな磁歪特性を室温近傍で有する。これにより、マイクロオーダーの微小変位制御駆動部、強力音波発生用振動子、センサ等の構成材料としてきわめて優れた特性を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $La(Fe_{0.88}Si_{0.12})_{13}$ の各温度での磁化

曲線を示す。

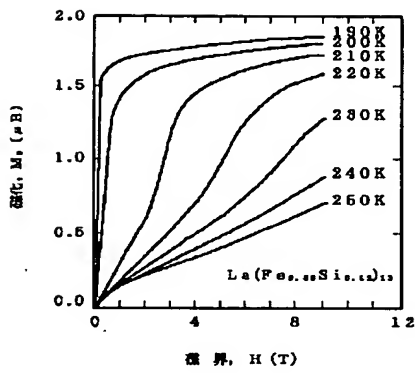
【図2】各種磁歪材料の磁歪の磁界依存性を示す。

【図3】 $La(Fe_{1-x}Si_x)_{13}$ のSi量に対する T_c 、 M_s の関係を示すグラフである。

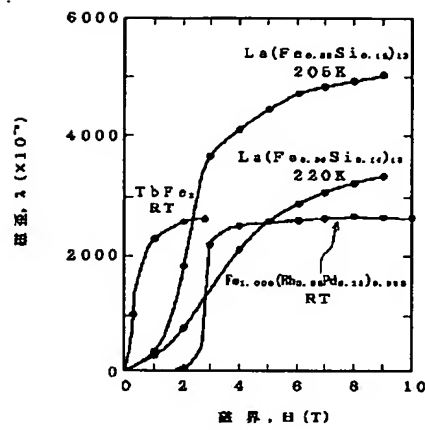
【図4】 $La(Fe_{0.88-7}Co_7Si_{0.12})_{13}$ のCo量に対する T_c の変化を示すグラフである。

【図5】 $La(Fe_{0.82}Co_{0.06}Si_{0.12})_{13}$ の磁界に対する磁歪の変化を示すグラフである。

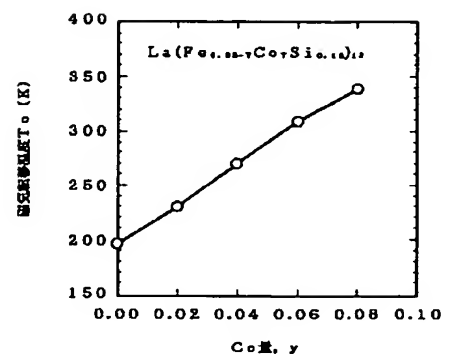
【図1】



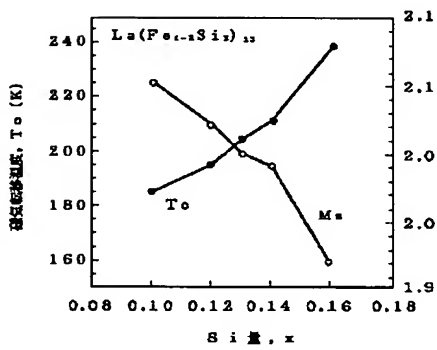
【図2】



【図4】



【図3】



【図5】

